

FLUORORUBBER COPOLYMER EXCELLENT IN LOW-TEMPERATURE SEALING PROPERTY AND CURING COMPOSITION THEREFOR

Publication number: JP8157539

Publication date: 1996-06-18

Inventor: SAITO HIDEYA; KITAICHI MASAKI; UEDA YUTAKA;
KISHINE MITSURU

Applicant: DAIKIN IND LTD

Classification:

- international: C08F2/38; C08F14/22; C08F16/14; C08F214/22;
C08F216/14; C08K5/04; C08K5/14; C08K5/17;
C08K5/3477; C08L27/16; C09K3/10; C08F2/38;
C08F14/00; C08F16/00; C08F214/00; C08F216/00;
C08K5/00; C08L27/00; C09K3/10; (IPC1-7):
C08F214/22; C08F2/38; C08F216/14; C08K5/14;
C08K5/3477; C08L27/16; C08F214/22; C08F214/26;
C08F214/28; C08F216/14

- European: C08F214/22D; C08K5/14; C08K5/3477; C09K3/10D6

Application number: JP19940302503 19941206

Priority number(s): JP19940302503 19941206

Also published as:



EP0743329 (A1)



WO9617877 (A1)



US5717036 (A1)



EP0743329 (A4)



EP0743329 (B1)

Abstract of JP8157539

PURPOSE: To obtain a fluororubber copolymer having excellent compression set over a wide temperature range from low to high temperatures by the radical copolymerization of five kinds of fluorinated monomers in the presence of a specified diiodo compound. CONSTITUTION: The copolymer is obtained by radical polymerization in the presence of a diiodo compound represented by the formula RI₂ (wherein R is a 1-16C saturated fluorohydrocarbon, etc.) and contains 0.005-1.5mol% iodinated fluorinated vinyl ether units of the formula (wherein m is 1 to 5; and n is 0 to 3), 40-90mol% vinylidene fluoride units, 3-35mol% perfluoro(methyl vinyl ether) units, 0-25mol% hexafluoropropylene units, and 0-40mol% tetrafluoroethylene units. The iodine atoms introduced into the copolymer from the diiodo compound and the iodinated compound of the formula respectively account for 0.01-1wt.% and 0.01-2wt.% of the total weight of the copolymer, and the copolymer has a Mooney viscosity [ML1+10 (100 deg.C)] of 20 to 150.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-157539

(43)公開日 平成8年(1996)6月18日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 214/22	MKM			
2/38	MCL			
216/14	MKZ			
C 08 K 5/14				
5/3477	KJK			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-302503

(22)出願日 平成6年(1994)12月6日

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 斎藤 秀哉

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 北市 雅紀

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 弁理士 青山 葵 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低温シール性に優れたフッ素ゴム共重合体及びその硬化用組成物

(57)【要約】

【目的】 ジヨウ素化合物の存在下にラジカル重合させてなる、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位0.005~1.5モル%、フッ化ビニリデン単位4.0~9.0モル%、バーフルオロ(メチルビニルエーテル)単位3~3.5%並びに場合により2.5モル%までのヘキサフルオロプロピレン単位および4.0モル%までのテトラフルオロエチレン単位を含んでなるフッ素ゴム共重合体で、該共重合体はジヨウ素化合物およびヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位に由来するヨウ素をそれぞれ0.01~1重量%および0.01~2重量%有し、2.0~1.50のムーニー粘度を有する。

【効果】 従来のフッ素ゴムが有する優れた性能を維持しながら、低温から高温の広い温度範囲において優れた圧縮永久歪を有する。

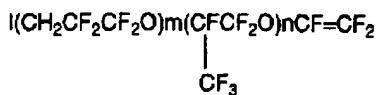
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式：

【化1】 R I₂ (1)

(式中、Rは炭素数1～16の飽和のフルオロ炭化水素*)



(2)

(式中、 m は1～5の整数であり、 n は0～3の整数である。)で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位0.005～1.5モル%、フッ化ビニリデン(VdF)単位40～90モル%、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)単位3～35モル%、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)単位0～25モル%、テトラフルオロエチレン(TFE)単位0～40モル%を含んでなるフッ素ゴム共重合体であって、一般式(1)および(2)で表される含ヨウ素化合物より共重合体中に導入されるヨウ素が共重合体の全重量に対して、それぞれ0.01～1重量%および0.01～2重量%であり、そのムーニー粘度(ML(1+10)100℃)の値が20～150の範囲である共重合体。

【請求項2】 一般式(2)で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位0.005～1.5モル%、VdF単位65～90モル%およびPMVE単位10～35モル%を含んでなる請求項1に記載のフッ素ゴム共重合体。

【請求項3】 一般式(2)で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位0.005～1.5モル%、VdF単位40～80モル%、PMVE単位15～35モル%およびTFE単位3～40モル%を含んでなる請求項1に記載のフッ素ゴム共重合体。

【請求項4】 一般式(2)で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位0.005～1.5モル%、VdF単位65～90モル%、PMVE単位3～25モル%およびHFP単位3～25モル%を含んでなる請求項1に記載のフッ素ゴム共重合体。

【請求項5】 一般式(2)で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位0.005～1.5モル%、VdF単位40～80モル%、PMVE単位3～25モル%およびHFP単位3～25モル%およびTFE単位3～40モル%を含んでなる請求項1に記載のフッ素ゴム共重合体。

【請求項6】 請求項1～5に記載の共重合体100重量部、有機過酸化物0.05～10重量部および架橋助剤0.1～10重量部を含んでなる硬化用組成物。

【請求項7】 有機過酸化物がジアルキルパーオキサイドである請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 有機過酸化物が、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサンである請求項6に記載の組成物。

【請求項9】 架橋助剤がトリアリルイソシアヌレート

*基若しくはクロロフルオロ炭化水素基または炭素数1～3の炭化水素基を表す。)で表されるヨウ素化合物の存在下にラジカル重合してなる。

【化2】

である請求項6～8のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】 請求項6～9のいずれかに記載の組成物を用いて製造したシール材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフッ素ゴム共重合体およびその硬化用組成物に関し、詳しくは従来のフッ素ゴムの持つ優れた性能を維持しながら低温におけるシール性が改良されたフッ素ゴム共重合体および該共重合体を含んでなる硬化用組成物に関する。

【0002】

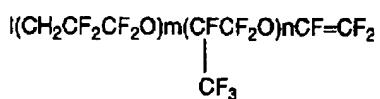
【従来の技術】 フッ化ビニリデン(VdF)単位を中心としたフッ素ゴムは、その卓越した耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐燃料油性等から、自動車工業、半導体工業、化学工業等の分野において、O-リング、ホース、ステムシール、シャフトシール、ダイヤフラム等の形状に成形されて広く使用されている。しかし、従来用いられていたフッ素ゴムは、他ゴム材料に比較して耐寒性が劣ることが指摘されてきた。耐寒性は、未加硫の共重合体の場合、ガラス転移温度により通常評価され、成形体の場合、ゲーマンねじり試験、TR試験(ASTM D 1329)、低温脆化試験などで通常評価されるが、O-リング等のシール材料として使用する場合には、低温における液体の漏れにくさ、すなわち、材料の低温圧縮永久歪性が直接的に重要な指標となる。

【0003】 フッ素ゴムの耐寒性を改良を目的として、古くから検討が行われてきており、英國特許953152号、同953098号は、それまで一般的であったフッ素ゴム構成モノマーに代えて、あるいは加えてパーフルオロアルキルビニルエーテルを使用したもので、-30℃以下のガラス転移温度を実現しているが、低温圧縮永久歪性において、充分な特性は得られていない。一方、特定のヨウ素化合物をフッ素ゴム共重合体の、ラジカル重合時の連鎖移動剤として用いることで、該共重合体の分子末端にヨウ素を結合せしめ、そのヨウ素原子の高いラジカル活性を利用して、パーオキサイド加硫反応を行う技術が提案され(特開昭53-125491号)、また、該技術を使用し、かつ特定の組成の重合を行った場合に得られる共重合体の加硫成形体は、低温特性が優れているという報告(特表平6-508161号)があるが、成形体の低温特性の評価は、僅かにゲーマンねじり試験のみで行われているだけであり、圧縮永久歪性の評価は高温(200℃、70時間)時のみしか測定されては

いない。単純に圧縮永久歪性の優れたヨウ素含有パーオキサイド加硫可能なフッ素ゴムを得る方法としては、特開昭62-12734号に記載されている方法があるが、低温圧縮永久歪性とそれに好適な組成に関する記述はない。また、特公昭53-4035号には、フッ化ビニリデン(VdF)、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)およびテトラフルオロエチレン(TFE)の共重合体でPMVEが17~30重量%含まれるもの、またフランス特許2347389号には同じ構成モノマーによる共重合体でPMVEが10~17重量%含まれるもののがそれぞれ開示され、ポリオール加硫することで低温圧縮永久歪性の良好な成形体が得られることが記載されている。しかし、特開平6-128334号に記載されているように、これらの共重合体は、ポリオール加硫を行うと発泡現象をおこしやすい問題点を有している。さらに特開平6-128334号には、フッ化ビニリデン(VdF)、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)およびテトラフルオロエチレン(TFE)の共重合体でPMVEが3~9重量%含まれものを、ポリオール加硫することで、低温(0°C)での圧縮永久歪性の高い成形体ができることが記載されているが、該共重合体の成形体は充分な引張り強度や破断時伸びが得られていない。

【0004】

*



(2)

(式中、 m は1~5の整数であり、 n は0~3の整数である。)で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位0.005~1.5モル%、フッ化ビニリデン(VdF)単位40~90モル%、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)単位3~35モル%、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)単位0~25モル%、テトラフルオロエチレン(TFE)単位0~40モル%を含んでなるフッ素ゴム共重合体であって、一般式(1)および(2)で表される含ヨウ素化合物より共重合体中に導入されるヨウ素が共重合体の全重量に対して、それぞれ0.01~1重量%および0.01~2重量%であり、そのムーニー粘度(ML(1+10)100°C)の値が20~150の範囲である共重合体を要旨とする。本発明のフッ素ゴム共重合体は、低温から高温の広い範囲における優れた圧縮永久歪性を有し、かつ従来のヨウ素含有フッ素ゴムの優れた耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐油性、加硫性、常態物性を合わせ持つものである。

【0007】一般に本発明のフッ素ゴム共重合体中のVdF単位は40~90モル%、好ましくは50~85モル%であることが必要である。VdF単位が40モル%未満の場合、共重合体のガラス転移温度が高くなるため、耐寒性が悪化することになる。VdF単位が90モ

* 【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のフッ素ゴムが持つ優れた性能を維持しながら、低温から高温の広い温度範囲における、優れた圧縮永久歪性を持つフッ素ゴム共重合体およびその硬化用組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】このような問題点を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、特定量のヨウ素化合物の存在下に、特定の組成のヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル、VdF、PMVE及び所望ならばTFE、HFPを共重合してなるフッ素ゴム共重合体が、通常、耐寒性は共重合体のガラス転移温度によって決まると考えられるが、ガラス転移温度に近い低温においても特に優れた圧縮永久歪性を有し、かつ従来のヨウ素含有フッ素ゴムの持つ、優れた耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐油性、加硫性、常態物性を合わせ持つという予想外の結果を見出したことに基いて本発明を完成させた。

【0006】すなわち本発明は、一般式:

【化3】RI₂ (1)

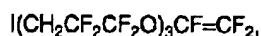
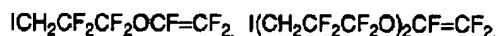
20 (式中、Rは炭素数1~16の飽和のフルオロ炭化水素基若しくはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数1~3の炭化水素基を表す。)で表されるヨウ素化合物の存在下にラジカル重合してなる、一般式:

【化4】

30 ル%を超える場合、共重合体の非晶質性が損なわれる為に、ゴム弾性が著しく低下する。共重合体中のPMVE単位は3~35モル%、好ましくは、5~25モル%であることが必要である。PMVE単位が3モル%未満の場合、共重合体の耐寒性が著しく損なわれる。PMVE単位が35モル%を超える場合、PMVEが高価であるために、共重合体の製造コストが高くなる。

40 【0008】本発明のフッ素ゴム共重合体は、一般式(2)で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルを必須の構成要素とする。該ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルとしては

【化5】

 $\begin{array}{c} | \\ \text{CF}_3 \end{array}$  $\begin{array}{c} | \\ \text{CF}_3 \end{array}$

$F_2OCF=CF_2$ を挙げることができる。該ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位により共重合体中に導入されるヨウ素は、該共重合体全重量に対して、0.01～2重量%（重合中に添加した該ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルの重量より計算するものとする）である必要がある。ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルがその他のフルオロオレフィンと共重合することで、ヨウ素原子がポリマーに導入される。このヨウ素は共重合体の加硫反応の際には、架橋点として機能することになる。このため、式(2)のヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルにより共重合体中に導入されるヨウ素が該共重合体の全重量に対して、0.01重量%未満の場合、架橋密度が小さくなり、その結果、期待しているような広い温度範囲における高い圧縮永久歪性を、その成形体に付与できない。また、上記ヨウ素が該共重合体全重量に対して、2重量%を超える場合は、架橋密度が高くなりすぎるために、その成形体の破断伸びが低下する。

【0009】本発明のフッ素ゴム共重合体は場合により、25モル%までの、好ましくは0～15モル%のヘキサフルオロプロピレン(HFP)単位を含んでもよい。25モル%を超えると共重合体の耐寒性が悪化する。また本発明のフッ素ゴム共重合体は場合により40モル%までの、好ましくは0～20モル%のテトラフルオロエチレン(TFE)単位を含んでもよい。40モル%を超えると共重合体の耐寒性が悪化する。本発明の共重合体がVdFとPMVEと式(2)で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルの3元共重合体である場合、共重合体中のVdF単位は35～90モル%、PMVE単位は10～35モル%である必要がある。VdF単位が65モル%未満の場合、耐寒性が悪化する傾向がある。90%を超える場合、共重合体の非晶質性が損なわれているためにゴム弾性著しく低下する。またPMVE単位が10モル%未満の場合、共重合体の非晶質性が損なわれるためにゴム弾性が低下する傾向がある。35モル%を超える場合、PMVEが高価であるため共重合体の製造コストが高くなる。本発明の共重合体がVdFとPMVEとTFE式(2)で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルの4元共重合体である場合、VdF単位は40～80モル%、PMVE単位は15～35モル%、TFE単位は3～40モル%である必要がある。VdF単位が40モル%未満の場合、耐寒性が悪化する。80モル%を超える場合、共重合体の非晶質性が損なわれるために、ゴム弾性が低下する傾向がある。PMVE単位が3モル%未満の場合、耐寒性が悪化する。25モル%を超える場合、PMVEが高価であるため、共重合体の製造コストが高くなる傾向がある。HFP単位が3モル%未満の場合、VdF単位が結晶化しやすくなり、その分、PMVE単位を増加させることが必要となり、結果的に製造コストが高くなる傾向がある。25モル%未満の場合、耐寒性が悪化する。TFE単位が3モル%未満の場合、VdF単位が結晶化しやすくなり、その分、PMVE単位を増加させることが必要となり、結果的に製造コストが高くなる傾向がある。40モル%を超える場合、耐寒性が悪化する。

【0010】本発明のフッ素ゴム共重合体は上記のモノマーを一般式(1)で表されるジヨウ素化合物の存在下にラジカル共重合して得られるものであり、一般式(1)で表されるジヨウ素化合物により共重合体中に導入されるヨウ素が、該共重合体全重量に対して、0.01～1重量%（重合中に添加した該ジヨウ素化合物の重量より計算するものとする）である必要がある。共重合体中に存在する該ジヨウ素化合物量は、特開昭53-125491号に記載されているように、それが連鎖移動剤として働くために、その分子量の決定に重要な意味をもち、さらに、ポリマー中に導入されたヨウ素は、架橋点としても機能する。そのため、一般式(1)で表されるジヨウ素化合物により共重合体中に導入されるヨウ素が該共重合体全重量に対して、0.01重量%未満の場合、ポリマーの分子量が大きくなりすぎるために、加硫反応の際の流動性が損なわれ、架橋密度が低くなるため、成形体が充分な破断強度を発現できない。また、上記1重量%

MVEとHFPと式(2)で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルの4元共重合体である場合、VdF単位は65～90モル%、PMVE単位は3～25モル%、HFP単位は3～25モル%である必要がある。VdF単位が65モル%未満の場合、耐寒性が悪化する傾向がある。40モル%を超える場合、共重合体の非晶質性が損なわれるために、ゴム弾性が著しく悪化する。また、PMVE単位が3モル%未満の場合、耐寒性が悪化する。25モル%を超える場合、PMVEが高価であるため共重合体の製造コストが高くなる傾向がある。HFP単位が3モル%未満の場合、VdF単位が結晶化しやすく、その分、PMVE単位を増加させることが必要となり、結果的に製造コストが高くなる傾向にある。25モル%を超える場合、耐寒性が悪化する。本発明の共重合体がVdFとPMVEとHFPとTFEと式(2)で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルの5元共重合体である場合、VdF単位は40～80モル%、PMVEは3～25モル%、HFP単位は3～25モル%、TFE単位は3～40モル%である必要がある。VdF単位が40モル%未満の場合、耐寒性が悪化する。80モル%を超える場合、共重合体の非晶質性が損なわれるために、ゴム弾性が低下する傾向がある。PMVE単位が3モル%未満の場合、耐寒性が悪化する。25モル%を超える場合、PMVEが高価であるため、共重合体の製造コストが高くなる傾向がある。HFP単位が3モル%未満の場合、VdF単位が結晶化しやすくなり、その分、PMVE単位を増加させることが必要となり、結果的に製造コストが高くなる傾向がある。25モル%未満の場合、耐寒性が悪化する。TFE単位が3モル%未満の場合、VdF単位が結晶化しやすくなり、その分、PMVE単位を増加させることが必要となり、結果的に製造コストが高くなる傾向がある。40モル%を超える場合、耐寒性が悪化する。

【0011】本発明のフッ素ゴム共重合体は上記のモノマーを一般式(1)で表されるジヨウ素化合物の存在下にラジカル共重合して得られるものであり、一般式(1)で表されるジヨウ素化合物により共重合体中に導入されるヨウ素が、該共重合体全重量に対して、0.01～1重量%（重合中に添加した該ジヨウ素化合物の重量より計算するものとする）である必要がある。共重合体中に存在する該ジヨウ素化合物量は、特開昭53-125491号に記載されているように、それが連鎖移動剤として働くために、その分子量の決定に重要な意味をもち、さらに、ポリマー中に導入されたヨウ素は、架橋点としても機能する。そのため、一般式(1)で表されるジヨウ素化合物により共重合体中に導入されるヨウ素が該共重合体全重量に対して、0.01重量%未満の場合、ポリマーの分子量が大きくなりすぎるために、加硫反応の際の流動性が損なわれ、架橋密度が低くなるため、成形体が充分な破断強度を発現できない。また、上記1重量%

超える場合は、分子量が低くなりすぎるために、ゴム練り作業に支障をきたす。本発明のフッ素ゴム共重合体は20～150のムーニー粘度(ML(1+10)100℃)を有する。ここで言うムーニー粘度とは、JIS K 6300 ムーニー粘度試験に規定される方法で測定されるもので、測定温度は100℃とする。ムーニー粘度が20未満ではゴムの練り作業に支障をきたし、他方150を超えると加硫反応の際の流動性が損なわれる。

【0011】本発明の共重合体は、基本的には特開昭62-12734号の実施例12～15に記載されている方法のモノマー種と量を変更することで製造できる。すなわち実質的に無酸素下で、水媒体中で、ジヨウ素化合物の存在下に、VdF、PMVE、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル、場合によりHFPおよびTFEを加圧下で攪拌をしながらラジカル乳化重合を行うことで製造できる。

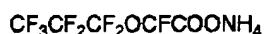
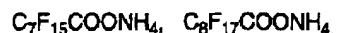
【0012】本発明中の重合体の製造時に使用する代表的なジヨウ素化合物は、1,3-ジヨードパーグルオロプロパン、1,4-ジヨードパーグルオロブタン、1,3-ジヨード-2-クロロパーグルオロプロパン、1,5-ジヨード-2,4-ジクロロパーグルオロペンタン、1,6-ジヨードパーグルオロヘキサン、1,8-ジヨードパーグルオロオクタン、1,12-ジヨードパーグルオロドデカン及び1,16-ジヨードパーグルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1,2-ジヨードエタンであり、これらの反応試剤は単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。好ましい反応試剤の一つとして、1,4-ジヨードパーグルオロブタンが挙げられる。ジヨウ素化合物は共重合体全重量に対して0.1～2重量%用いる。

【0013】本発明に供するランダム共重合体の製造で使用されるラジカル重合用開始剤は従来からフッ素系エラストマーの重合に使用されているものと同じ物である。これら開始剤には有機・無機の過酸化物ならびにアゾ化合物がある。典型的な開始剤として過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化ヒュヌル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム(APS)が挙げられる。APSはそれ単独でも使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤と組み合わせて使用することもできる。重合時に添加される開始剤量は、できるだけ少量のほうが、生成する共重合体の物性面では好ましい。ただし、著しく少量の場合、重合速度の低下により、生産性を悪化させる要因となるため、調整が必要である。通常はジヨウ素化合物に対して5～50モル%用いる。

【0014】本発明の共重合体の乳化重合に使用される乳化剤は、広範囲のものが使用可能であるが、重合中に起こる乳化剤分子への連鎖移動反応を抑制する観点から、フルオロカーボン鎖または、フルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸の塩類が望ましい。乳化剤の具体

例としては

【化6】



を挙げることができる。乳化剤の使用量は、添加された水の約0.05～1重量%が望ましく、特に0.1～0.5重量%が望ましい。

【0015】本発明での重合温度は広い範囲が採用可能であるが、使用する開始剤の種類と還元剤の使用に依存している。一般的には、0～130℃の温度が採用されるが、重合開始剤としてAPSを単独で採用する場合、50～90℃の温度が好ましく、それ以下の温度の場合、著しい重合速度の低下を招く。重合圧力は、広い範囲が採用可能である。一般には、0.2～0.8 MPaの範囲が採用される。重合圧力は、高い程重合速度は大きくなる為、生産性の向上の観点から、1.0 MPa以上であることが望ましい。

【0016】本発明の共重合体は、種々の架橋源により架橋し、硬化(加硫)させてフッ素ゴムとすることができます。

架橋源としては、放射線(α線、β線、γ線、電子線、X線など)、紫外線などの高エネルギー電磁波も用いることができるが、好ましくは有機過酸化物が用いられる。有機過酸化物の使用量は、共重合体100重量部に対して0.05～10重量部、好ましくは1.0～5重量部である。有機過酸化物としては、一般には熱や酸化還元系の存在で容易にパーオキシラジカルを発生するものがよく、たとえば1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドα、α-ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネットなどを例示することができる。就中、好ましいもの

は、ジアルキルタイプのものである。その中でも、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサンが特に好ましい。一般に活性-O-O-O-の量、分解温度などを考慮して有機過酸化物の種類並びに使用量が選ばれる。

【0017】また、有機過酸化物を用いるときは、架橋助剤を適宜併用することにより著しい硬化がみられる。この架橋助剤は、パーオキシラジカルとポリマーラジカルとに対して反応活性を有するものであれば原則的に有効であって、特に種類は制限されない。好ましいものとしては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェートなどが挙げられる。の中でも特に好ましいのはトリアリルイソシアヌレートである。使用量は、共重合体100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、より好ましくは0.5~5重量部の割合である。

【0018】架橋に際しては他のゴム等を共存させて共架橋させてもよい。このようなブレンド共架橋することのできるものとして、シリコンオイル、シリコンゴム、エチレン/酢酸ビニル共重合体、1, 2-ポリブタジエン、フルオロシリコンオイル、フルオロシリコンゴム、フルオロホスファゼンゴム、ヘキサフルオロプロピレン/エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体、さらにはラジカル反応性のある他の重合体が用いられる。これらの使用量については、特に制限はないが、本質的に本発明の共重合体の性質を損なう程度まで多くするべきではない。

【0019】さらに、共重合体を着色するための顔料、充填剤、補強剤などが用いられる。通常よく用いられる充填剤または補強剤として、無機物ではカーボンブラック、TiO₂、SiO₂、クレー、タルクなどが、有機物ではポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド共重合体などの含フッ素重合体が挙げられる。

【0020】これら硬化成分の混合手段としては、材料の粘弹性や形態に応じて適当な方法が採用され、通常のオープンロール、粉体ミキサーが用いられる。もちろん、固体状のものを溶剤に溶解ないし分散させて、分散混合することも可能である。加硫温度および時間は、使用するパーオキサイドの種類に依存するが、通常、プレス加硫は120~200℃の温度で5~30分行い、オープン加硫は150~250℃温度で1~24時間行う。

【0021】本発明の共重合体は、一般成形材料、シーラント、接着剤、塗料などとして、耐寒性、耐熱性、耐

油性、耐薬品性、耐溶剤性などの要求される箇所に有効に使用される。成形体としての特に好ましい用途はOリング、リップタイプパッキン、オイルシール、ダイヤフラム、ガスケット、V-リング等のシール材としてである。

【0022】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではないことは勿論である。

10 実施例1

内容積2.6LのSUS316製オートクレーブに、純水1.0L及び乳化剤としてC₇F₁₅COONH₄ 2.0g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム1.2水塩0.09gを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換した後、600rpmで攪拌しながら、80℃に昇温し、VdF/パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)のモノマー混合物(モル比66/34)を内圧が1.57MPaになるように圧入した。次いで、APSの5mg/ml水溶液4mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、1.47MPaまで低下した時点での、ジヨウ素化合物であるI(CF₂)₄I 1.2gを圧入し、次いでVdF/PMVEのモノマー混合物(モル比80/20)で1.57MPaまで再加圧し、昇圧降圧を繰り返しつつ、3時間毎に上記APS水溶液を各2mlを窒素ガスで圧入して反応を継続した。重合反応の開始から圧力降下の合計が2.55MPaになった時点(5時間後)で、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルIC₂H₂CF₂CF₂OCH=CF₂(以下IM1という。)1.8gを圧入した。同じく圧力降下の合計が5.10MPa

20 になった時点(9時間後)で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度29.9重量%の水性乳濁液を得た。この水性乳濁液に、5重量%のカリミヨウバン水溶液を添加して凝析を行い、凝析物を水洗、乾燥してゴム状重合体403gを得た。この重合体のムーニー粘度(ML1+10(100℃))は96であった。¹⁹F-NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、

VdF 78.8モル%/PMVE 21.1モル%/IM1 0.1モル%

40 であることがわかった。

【0023】実施例2

重合開始時に圧入するモノマー混合物のモル比がVdF/TFE/PMVE(70/5/25)であり、圧降下後の再加圧に使用するモノマー混合物のモル比がVdF/TFE/PMVE(75/7/18)であり、反応時間が5時間であること以外は、実施例1と同様に反応をおこない、ゴム状共重合体400gを得た。この重合体のムーニー粘度は73であった。¹⁹F-NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、

VdF 73.9モル%/TFE 7.0モル%/PMVE

11

E 19.0モル% / IM1 0.1モル%

であることがわかった。

【0024】実施例3

重合開始時に圧入するモノマー混合物のモル比がVdF / HFP / PMVE(60 / 26 / 14)であり、圧降下後の再加圧に使用するモノマー混合物のモル比がVdF / HFP / PMVE(78 / 11 / 11)であり、反応時間が8.5時間であること以外は、実施例1と同様に反応をおこない、ゴム状共重合体380gを得た。この重合体のムーニー粘度は73であった。¹⁹F-NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、

VdF 77.9モル% / HFP 11.5モル% / PM

VE 10.5モル% / IM1 0.1モル%

であることがわかった。

【0025】実施例4

重合開始時に圧入するモノマー混合物のモル比がVdF / TFE / HFP / PMVE(59 / 4 / 26 / 11)であり、圧降下後の再加圧に使用するモノマー混合物のモル比がVdF / TFE / HFP / PMVE(73 / 9 / 9 / 9)であり、反応時間が7時間であること以外は、実施例1と同様に反応をおこない、ゴム状共重合体380gを得た。この重合体のムーニー粘度は62であった。

¹⁹F-NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、

VdF 70.7モル% / TFE 9.2モル% / HFP

10.4モル% / PMVE 9.6モル% / IM1

0.1モル%

であることがわかった。

【0026】実施例5

重合開始時に圧入するモノマー混合物のモル比がVdF / TFE / PMVE(65 / 6 / 29)であり、圧降下後の再加圧に使用するモノマー混合物のモル比がVdF / TFE / PMVE(71 / 9 / 20)であり、加えるIM1の総量が7.2gであり、その添加方法が重合開始後、2.5、3.1、3.7、4.3時間に分割して圧入する方法であり、反応時間が5時間であること以外は、実施例1と同様に反応をおこない、ゴム状共重合体393gを得た。この重合体のムーニー粘度は41であった。¹⁹F-NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、

VdF 68.5モル% / TFE 8.9モル% / PMV

E 22.1モル% / IM1 0.5モル%

であることがわかった。

【0027】実施例6

添加するヨウ素化合物がI(CF₃)₆Iで、その量が2.95gであり、重合開始時に圧入するモノマー混合物のモル比がVdF / TFE / PMVE(55 / 10 / 35)であり、圧降下後の再加圧に使用するモノマー混合物のモル比がVdF / TFE / PMVE(58 / 18 / 24)であり、反応時間が5時間であること以外は、実施

12

例1と同様に反応をおこない、ゴム状共重合体405gを得た。この重合体のムーニー粘度は33であった。¹⁹F-NMRの分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、

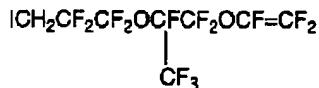
VdF 57.4モル% / TFE 18.1モル% / PM
VE 24.4モル% / IM1 0.1モル%

であることがわかった。

【0028】実施例7

共重合するヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルが、式：

10 【化7】



(以下IM2という。)で表される化合物であって、その量が2.7gであり、重合開始時に圧入するモノマー混合物のモル比がVdF / TFE / PMVE(70 / 5 / 25)であり、圧降下後の再加圧に使用するモノマー混合物のモル比がVdF / TFE / PMVE(75 / 7 / 18)であり、反応時間が5時間であること以外は、実施例1と同様に反応をおこない、ゴム状共重合体390gを得た。この重合体のムーニー粘度は63であった。¹⁹F-NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、

VdF 73.5モル% / TFE 7.4モル% / PMV
E 19.0モル% / IM2 0.1モル%

であることがわかった。

【0029】実施例8

重合開始時に圧入するモノマー混合物のモル比がVdF / TFE / HFP / PMVE(63 / 4 / 15 / 18)であり、圧降下後の再加圧に使用するモノマー混合物のモル比がVdF / TFE / HFP / PMVE(73 / 9 / 5 / 13)であり、反応時間が8時間であること以外は、実施例7と同様に反応をおこない、ゴム状共重合体385gを得た。この重合体のムーニー粘度は80であった。¹⁹F-NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、

VdF 73.4モル% / TFE 8.6モル% / HFP
5.0モル% PMVE 12.9モル% / IM2 0.1
モル%

40 であることがわかった。

【0030】比較例1

IM1を使用しないこと以外は、実施例2と同様にして共重合体354gを得た。この重合体のムーニー粘度は74であった。¹⁹F-NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、

VdF 74.9モル% / TFE 6.4モル% / PMV
E 18.7モル%

であることがわかった。

【0031】比較例2

IM1を使用しないこと以外は、実施例4と同様にして

13

共重合体381gを得た。この重合体のムーニー粘度は108であった。¹⁹F-NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、

VdF 70.1モル% / TFE 9.5モル% / HFP
10.0モル% / PMVE 10.4モル%

であることがわかった。

【0032】比較例3

IM2を使用しないこと以外は、実施例8と同様にして共重合体379gを得た。この重合体のムーニー粘度は85であった。¹⁹F-NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、

VdF 73.1モル% / TFE 9.1モル% / HFP
4.7モル% / PMVE 13.1モル%

であることがわかった。

【0033】比較例4

重合開始時に圧入するモノマー混合物のモル比がVdF / TFE / HFP(48/8/44)であり、圧降下後の再加圧に使用するモノマー混合物のモル比がVdF / TFE / HFP(65/18/17)であり、反応時間が1*

14

* 5時間であること以外は、実施例1と同様に反応をおこない、ゴム状共重合体385gを得た。この重合体のムーニー粘度は70であった。¹⁹F-NMRの分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、

VdF 67.0モル% / TFE 16.4モル% / HFP
16.5モル% / IM1 0.1モル%

であることがわかった。

【0034】性能評価

実施例または比較例で得られた共重合体は、表1および表2に示す成分を配合して、加硫組成物を調整し、キュラストメータ(JIS II型)を用いて160℃で加硫性を測定した。また、160℃10分のプレス加硫及び180℃4時間のオーブン加硫条件で、組成物を加硫し、加硫物の物性を測定した。なお、加硫物の物性は、JIS K 6301に準拠して測定した。結果を表1および表2に示す。なお、表中「部」とあるのは「重量部」を意味する。

【0035】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
共重合体(部)	100	100	100	100	100	100
MT-カーボン(部)	20	20	20	20	20	20
トリアリルイソシアレート(部)	4	4	4	4	4	4
2,5-ジ-メチル-2,5-ジ-(タ-シ+リ-ブ-チルバ-オキシ)ヘキサン(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
最低粘度(kg)	0.34	0.20	0.20	0.15	0.12	0.10
加硫度(kg)	3.60	4.11	4.75	4.58	4.39	4.01
誘導時間(分)	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6
適正加硫時間(分)	1.4	1.4	1.5	1.4	1.7	1.4
100%モジュラス(kg/cm ²)	40	39	38	40	100	40
引っ張り強さ(kg/cm ²)	216	193	209	208	191	191
伸度(%)	280	260	260	280	170	260
硬さ (JIS A)	65	67	67	68	69	68
TR試験(℃)	TR10	-33	-31	-27	-25	-30
圧縮永久歪	200℃70時間	20	17	20	21	22
(P-24 0-リング)(%)	25℃ 70時間	9	8	10	10	10
	-20℃ 22時間	20	24	30	29	38

【0036】

【表2】

	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
共重合体(部)	100	100	100	100	100	100
WT-カーボン(部)	20	20	20	20	20	20
トリアルキシソルベート(部)	4	4	4	4	4	4
2,5-ジメチル-2,5-ジ(タ-シャル-7-チルハ-オキシ)ヘキサン(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
最低粘度(kg)	0.15	0.25	0.20	0.40	0.30	0.19
加硫度(kg)	4.02	4.10	4.18	5.00	4.04	4.20
誘導時間(分)	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6
適正加硫時間(分)	1.4	1.6	1.6	2.0	1.4	1.8
100%モジュラス(kg/cm ²)	40	39	27	26	24	41
引っ張り強さ(kg/cm ²)	195	210	205	193	206	210
伸度(%)	260	270	340	350	350	270
硬さ (JIS A)	68	68	67	65	67	69
TR試験(℃)	IR10	-31	-29	-31	-25	-29
圧縮永久歪 (P-24	200°C 70時間	19	18	29	30	25
25°C 70時間	8	9	13	19	12	7
0-リング)(%)	-20°C 22時間	27	27	38	42	40
						50

【0037】

【発明の効果】本発明のフッ素ゴム共重合体は、従来のフッ素ゴムが有する優れた性能を維持しながら、低温か

ら高温の広い温度範囲において優れた圧縮永久歪性を有する。また、本発明の硬化用組成物を用いて製造した成形体はシール材として有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶ C 08 L 27/16 //(C 08 F 214/22 216:14 214:28 214:26)	識別記号 K J J	府内整理番号	F I	技術表示箇所
--	------------	--------	-----	--------

(72)発明者 植田 豊
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 岸根 充
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内